

Comparação da luminescência entre complexos beta-dicetonatos: neutro com água e iônico com para-aminobenzoato

Frederico D. Jafelicci^{1*} (IC), Flávia Cagnin¹ (PG), Marian R. Davolos¹ (PQ)

fdjafelicci@iq.unesp.br

¹Unesp– Univ. Estadual Paulista, Campus de Araraquara, Instituto de Química, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Laboratório de Materiais Luminescentes, Araraquara – SP.**Palavras Chave:** Luminescência, complexos, európio, beta-dicetonato, ácido para-aminobenzoico.

Introdução

Os lantanídeos apresentam várias propriedades interessantes e seus íons coordenados a ligantes orgânicos possuem diversas aplicações, como materiais eletroluminescentes, sensores luminescentes, materiais magnéticos moleculares, ressonância magnética de imagem, dentre outras¹. O ligante orgânico atua como “antena” absorvendo radiação UV, transferindo-a de seus estados excitados para o íon metálico e resultando na emissão nas regiões UV-Vis-IR. Complexos de Ln^{3+} possuem propriedades interessantes e específicas, como a utilização de Eu^{3+} como sonda estrutural para investigação da conformação ao redor do íon emissor. Neste trabalho é descrita a síntese dos complexos de Eu^{3+} e Gd^{3+} utilizando tenoitrifluoroacetona (tta) e ácido para-aminobenzoico (paba) como ligantes. A caracterização foi feita por espectroscopias vibracional na região do infravermelho (FT-IR) e de fotoluminescência (PLS).

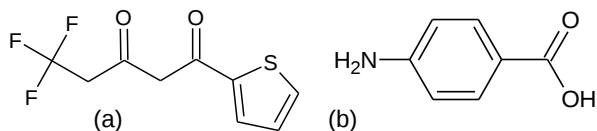


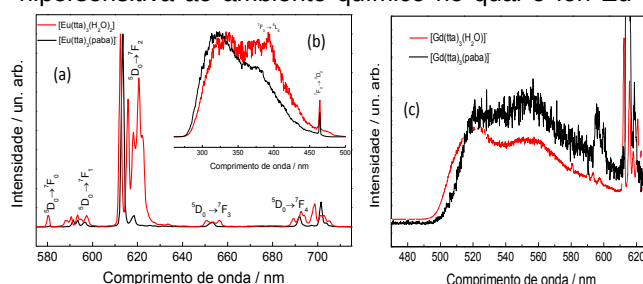
Figura 1. Estrutura dos ligantes (a) tta - tenoitrifluoroacetato e (b) ácido para-aminobenzoico - paba

Resultados e Discussão

Os complexos de Gd^{3+} e Eu^{3+} com o ligante tta e paba, foram preparados a partir da solubilização do complexo precursor $[\text{Ln}(\text{tta})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+}) pela adição de paba solubilizado em etanol, na proporção 1 $[\text{Ln}(\text{tta})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$: 2 paba. Após algumas horas de agitação, houve a formação dos complexos $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{paba})]^-$. Pelo FT-IR, sugere-se que a coordenação se dá pelo grupo carboxilato, modo bidentado quelato, pois as bandas referentes aos modos vibracionais $\nu\text{COO}^-_{\text{as}}$ e $\nu\text{COO}^-_{\text{s}}$, estão separados por um $\Delta = 240 \text{ cm}^{-1}$ no ligante, e essas diferenças são de 194 e 195 cm^{-1} para os complexos de Gd^{3+} e Eu^{3+} respectivamente. Os espectros de FT-IR dos complexos $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+[\text{Ln}(\text{tta})_3(\text{paba})]^-$ apresentam uma banda larga em torno de 1400 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento N-H em aminas primárias, presente na estrutura do paba, uma evidência de que ocorreu a substituição das moléculas de água pelo ligante paba.

35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Na medida de fotoluminescência foi possível observar as bandas referentes às principais transições eletrônicas do íon $\text{Eu}(\text{III})$, utilizando $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$. O aparecimento da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ em ambos os complexos indica que estes não apresentam centro de inversão. A banda referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é hipersensitiva ao ambiente químico no qual o íon Eu^{3+}



está inserido.

Figura 2. (a) Espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$) e (b) excitação ($\lambda_{\text{em.}} = 612 \text{ nm}$) dos complexos de Eu^{3+} e (c) espectros de emissão dos complexos de Gd^{3+}

Observa-se maior desdobramento desta transição no complexo de $[\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$, indicando que o íon Eu^{3+} neste caso está em um ambiente mais assimétrico quando comparado com o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{paba})]$. No espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{paba})]$ há um deslocamento batocrômico, devido à maior conjugação do sistema pela presença do anel aromático do ligante paba. O mesmo é observado para os espectros de emissão dos complexos de Gd^{3+} .

Conclusões

Com base nos resultados de FT-IR, observa-se que a substituição das moléculas de água nos complexos $[\text{Ln}(\text{tta})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ foi efetiva e que o paba coordena-se ao metal pelo modo bidentado quelato. Nos espectros de excitação há um deslocamento da banda de “transferência de carga” para maiores comprimentos de onda no complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{paba})]$. O aparecimento da banda referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ indica que os complexos apresentam pelo menos um sítio de simetria sem centro de inversão.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelos auxílios concedidos.

¹Lima P. P.; Malta O. L.; e Alves J. S.*. *Quim. Nova*. **2005**, Vol. 28, No. 5, 805-808.